DIE

ORTHONITRO- UND ORTHOAMIDOVERBINDUNGEN DER NAPHTALINREIHE.

INAUGURAL-DISSERTATION

VORGELEGT DER

PHILOSOPHISCHEN FAKULTÄT

DER

ALBERT-LUDWIGS-UNIVERSITÄT FREIBURG

VON

RUDOLF WORMS.

LEIPZIG,
DRUCK VON ALEXANDER EDELMANN,
UNIVERSITÄTS-BUCHDRUCKER.
1883.

DIE

ORTHONITRO- UND ORTHOAMIDOVERBINDUNGEN DER NAPHTALINREIHE.

INAUGURAL-DISSERTATION

VORGELEGT DER

PHILOSOPHISCHEN FAKULTÄT

DER

ALBERT-LUDWIGS-UNIVERSITÄT FREIBURG

VON

RUDOLF WORMS.

LEIPZIG,
DRUCK VON ALEXANDER EDELMANN,
UNIVERSITÄTS-BUCHDRUCKER.
1883.

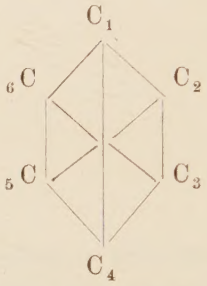
Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41550827_0202

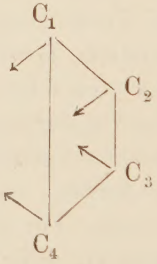
Die im letzten Jahrzehnt ausgeführten zahlreichen Untersuchungen über die Derivate des Naphtalins waren nach den verschiedensten Richtungen hin werthvoll. Sie eröffneten der theoretischen Spekulation fruchtbare Unterlagen und lieferten der chemischen Industrie sehr brauchbare, schöne Farbstoffe: Denn einmal gelang es, in den Azoderivaten des Naphtols dem bei der Steinkohlendestillation in so grosser Menge erhaltenen Naphtalin ausreichende Verwendung zu verschaffen, und andererseits hat die theoretische Forschung in der Naphtalinreihe mit einer grossen Anzahl neuer Isomeriefälle bekannt gemacht, die Constitutionen vieler Verbindungen aufgeklärt und Reaktionen, die vordem in anderen Gebieten der organischen Chemie mit Erfolg Anwendung fanden, auch hier zur Darstellung interessanter Derivate benutzt. Vor Allem sei auf das von Stenhouse und Groves [1]) entdeckte β-Naphtochinon hingewiesen, den ersten Fall der Bildung isomerer Chinone aus demselben Kohlenwasserstoff. Ferner muss hier Erwähnung finden, dass eine Anzahl Thatsachen [2]) aufgefunden wurden, die sich nicht mehr in Erlenmeyer's Theorie des Naphtalinkerns einreihen liessen. Fast scheint die symmetrische Struktur des Naphtalins in Zweifel gestellt, und es ist neuerdings von Claus [3]) die Frage aufgeworfen worden, ob sich wirklich alle Kohlenstoffatome des Naphtalins wie Benzolkohlenstoffatome verhalten. Claus wies zuerst auf die Möglichkeit hin, für das Naphtalin eine unsym-

1) Ann. Chem. Pharm. 189, p. 153 u. 194, p. 302.
2) Berichte d. dtsch. chem. Ges. IX, p. 590 u. 1606 und X, p. 1303.
3) Berichte d. dtsch. chem. Ges. XV, p. 1409.

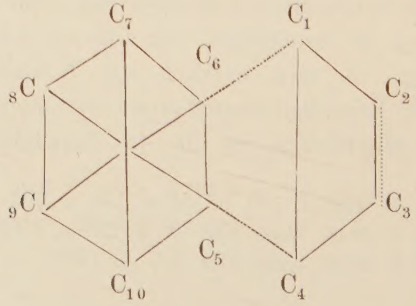
metrische Constitution anzunehmen. Von seiner bekannten Formel des Benzols



ausgehend leitete er für das Naphtalin die untenstehende ab, indem er zwei Benzolkerne so zusammengetreten denkt, dass aus dem einen zwei Kohlenstoffatome abgespalten werden, was auch der Bildung von Naphtalin aus Benzol entspricht. Der übrig gebliebene Rest

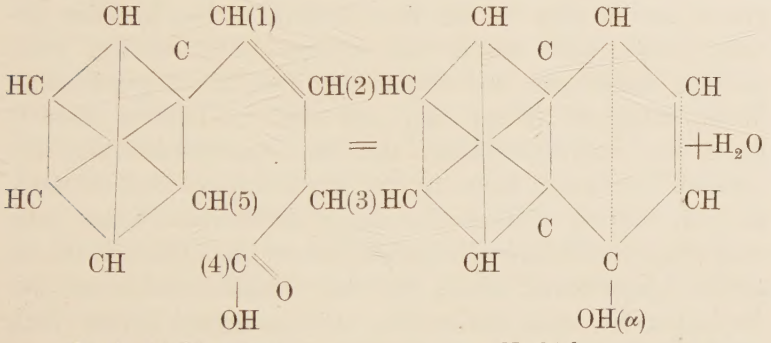


lagert sich nun mit den zwei freigewordenen Valenzen von C_1 und C_4 an zwei in Orthostellung stehende Kohlenstoffatome des ersten Benzolkernes an, während sich die beiden freigewordenen Valenzen von C_2 und C_3 gegenseitig binden:



In dieser Formel bezeichnen die punktirten Linien die neugebildeten Bindungen.

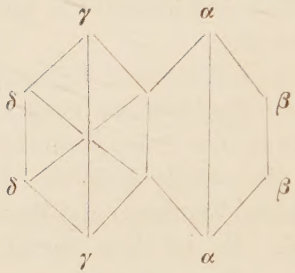
Man kann die von Fittig und Erdmann [1]) kürzlich ausgeführte Synthese des α-Naphtols aus Isophenylcrotonsäure recht gut zur Beantwortung der Frage benutzen, wo sich in der Formel von Claus die α-Stelle befindet. Fittig und Erdmann betrachten ihre schöne Synthese als Bestätigung der Erlenmeyer'schen Formel. Es sei hier darauf hingewiesen, dass auch die Formel von Claus den interessanten Vorgang nicht weniger trefflich erklärt; ihm entspricht nämlich die folgende Gleichung:



Isophenylcrotonsäure — α-Naphtol

Die eine der durch den Austritt von Sauerstoff bei C_4 freigewordenen Valenzen bindet sich hierbei mit der durch den Austritt von Wasserstoff bei C_5 freigewordenen Valenz: die andere freie Valenz von C_4 tritt mit einer Valenz von C_1 in Bindung, wogegen die doppelte Bindung zwischen C_1 und C_2 in eine einfache übergeht. Endlich bindet sich die durch den Austritt von Wasserstoff bei C_3 freigewordene Valenz mit der freien Valenz von C_2. Die α- (und folglich auch die β-) Stelle befindet sich im α-Naphtol somit in dem neugebildeten Kern. Bezeichnen wir die beiden von ihnen verschiedenen Stellen des aus Isophenylcrotonsäure erhalten gebliebenen Kernes mit γ und δ, so gelangen wir zu dem folgenden Schema:

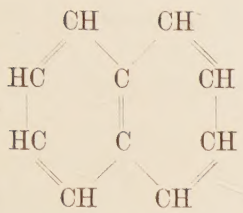
1) Berichte d. dtsch. chem. Ges. XVI, p. 43.



Die Formel von Claus stellt somit eine grosse Anzahl neuer Isomerien in Aussicht, so z. B. ein γ- und ein δ-Naphtol. Man kann sich leicht davon überzeugen, dass diese Formel ebenso wie es oben bei der Fittig-Erdmann'schen Reaktion gezeigt wurde, auch den in den meisten Fällen weniger complicirten Reaktionen der Naphtalinderivate in ausgezeichneter Weise entspricht. Wenn man auch den von Richard Meyer [1]) gegen den unsymmetrischen Bau des Naphtalinmoleküls erhobenen Einwänden nicht zu viel Werth beilegen darf, so muss es doch erst der weiteren Forschung vorbehalten bleiben, eine endgültige Entscheidung zwischen beiden Naphtalinformeln zu treffen; gegenwärtig aber, wo die Isomerieverhältnisse der Naphtalinreihe noch bei weitem nicht genügend studirt sind, scheint es doch etwas gewagt, die neue unsymmetrische Formel ausschliesslich zu verwenden. In der vorliegenden Abhandlung konnte umsomehr an der Erlenmeyer'schen Formel festgehalten werden, als bei allen hier zur Sprache kommenden Reaktionen die Anwendung der symmetrischen oder der unsymmetrischen Naphtalinformel keinen wesentlichen Unterschied in der Auffassungsweise dieser Reaktionen bedingt.

Erlenmeyer's [2]) Ansicht über die Constitution des Naphtalins lehnt sich an den Kehulé'schen Benzolring an. Nach Erlenmeyer ist das Naphtalin so constituirt:

1) Berichte d. dtsch. chem. Ges. XV, p. 1823.
2) Ann. Chem. Pharm. 137, p. 346.

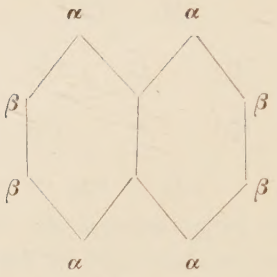


Als Bestätigung dafür wurden die Versuche Graebe's[1]) angesehen. Dieser zeigte, dass man in den Naphtalinderivaten je einen Benzolring durch Oxydation zerstören könne. Hierbei bleiben stets zwei Kohlenstoffatome an einem Benzolring haften, und es wird daher Phtalsäure, resp. ein Phtalsäurederivat, gebildet. Von derartigen Oxydationsversuchen seien die nachfolgenden hervorgehoben: Dichlornaphtochinon giebt bei der Oxydation Phtalsäure und bei Einwirkung von Fünffach-Chlorphosphor Tetrachlornaphtalin, welches bei der Oxydation in Tetrachlorphtalsäure übergeht; Naphtalintetrachlorid wird zu Phtalsäure oxydirt, Naphtalinchlorid liefert bei der Destillation α- und β-Dichlornaphtalin,[2]) welches letztere bei der Oxydation Dichlorphtalsäure giebt; α-Nitronaphtalin[3]) liefert bei der Oxydation Nitrophtalsäure, während α-Naphtylamin Phtalsäure giebt, u. s. w.

Bekanntlich existiren zwei Reihen von Monosubstitutionsderivaten des Naphtalins; die als α- und β-Reihe unterschieden werden; ebenso deutete Erlenmeyer's Formel auf zwei verschiedene Gruppen von je vier unter sich gleichwerthigen Wasserstoffatomen hin. Die Wasserstoffatome der einen Gruppe sind an Kohlenstoffatome gebunden, welche den die beiden Benzolringe verknüpfenden Kohlenstoffatomen benachbart sind, die der andern Gruppe sind mit den entfernteren Kohlenstoffatomen verbunden. Nach Liebermann und Dittler[4]) schreibt man mit Rücksicht darauf die Erlenmeyer'sche Naphtalinformel in folgender Weise:

---

1) Ann. Chem. Pharm. 149, p. 20.
2) Atterberg, Berichte d. dtsch. chem. Ges. X, p. 547,
3) Beilstein u. Kurbatow, Ann. Chem. Pharm. 202, p. 217.
4) Ann. Chem. Pharm. 183, p. 228.



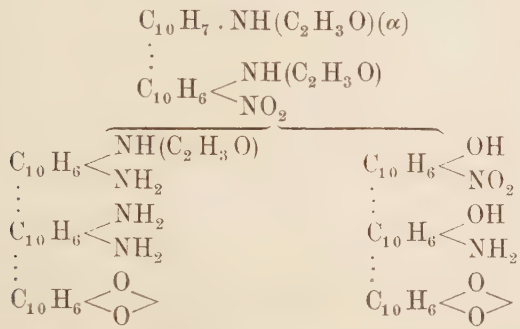
In der Naphtalinreihe haben wir viel mehr Isomerien als in der Benzolreihe. Führen wir beispielsweise in das Naphtalin ein Substituens x ein, so tritt dasselbe entweder in die α- oder in die β-Stellung. Ersetzen wir in der entstandenen Verbindung ein zweites Wasserstoffatom durch das Substituens y, so kann dasselbe in denselben Benzolkern treten wie das Substituens x und zu diesem die Pare, Meta oder Orthostellung einnehmen, oder für den Fall, dass es in den anderen Benzolkern tritt, so kommen für dasselbe noch je zwei α- und β-Stellungen in Frage. Schon hieraus geht hervor, wie ausserordentlich werthvoll diejenigen Reaktionen sind, welche uns darüber Aufschluss geben, ob die in das Naphtalin eingetretenen Substituenten sich in demselben Benzolkern befinden oder auf die beiden Benzolringe vertheilt sind, und zweitens, ob sie die α- oder β-Stellung einnehmen.

Erstere Frage erledigt man allgemein nach der zuerst von Graebe (loc. cit.) eingeschlagenen Methode, nämlich durch die Oxydation des vorliegenden Naphtalinderivates zu Phtalsäure (s. o.). Weniger einfach ist die zweite zu beantworten.

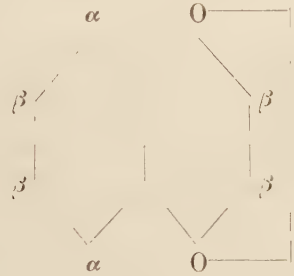
Von Liebermann und Dittler ist nachgewiesen worden, dass das α-Naphtochinon die beiden Sauerstoffatome in demselben Kern- und an zwei α-Stellen enthält.

Mit Rücksicht auf die grosse Aehnlichkeit, welche das α-Naphtochinon in seinen Eigenschaften mit dem Benzolchinon zeigt, war es a priori sehr wahrscheinlich, dass ihm auch eine analoge Constitution zukam. Liebermann und Dittler führten die durch die nachfolgende Formelzusammenstellung angedeuteten Reaktionen aus; sie gingen vom Acet-α-Naphtalid aus

und gelangten auf zwei verschiedenen Wegen zum α-Naphtochinon.



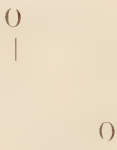
Daraus geht hervor, dass die Sauerstoffatome im α-Naphtochinon dieselbe Stellung einnehmen wie die Substituenten im Nitro-α-Acetnaphtalid. Es befindet sich also eines der beiden Sauerstoffatome in der α-Stellung. Da ferner aus Nitro-α-Acetnaphtalid nach Ersetzung der Gruppe $NH(C_2H_3O)$ durch H α-Nitronaphtalin entsteht, so muss auch das zweite Sauerstoffatom des α-Naphtochinons eine α-Stellung einnehmen. Durch Oxydation des α-Naphtochinon zu Phtalsäure wird ferner bewiesen, dass beide Sauerstoffatome in demselben Kerne stehen. Dem α-Naphtochinon kommt daher das Schema zu:



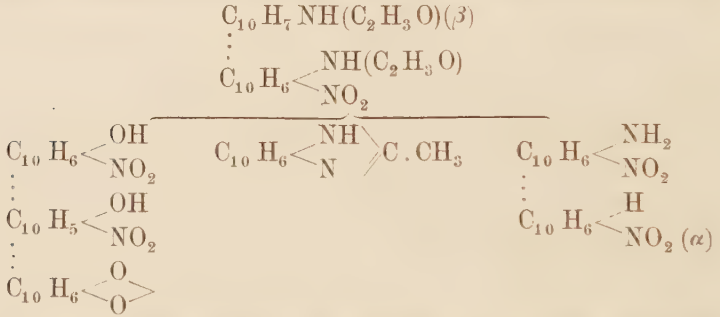
Von Stenhouse und Groves [1]) ist durch Ueberführung des Nitro-β-Naphtols in Amido-β-Naphtol und nachherige Oxydation β-Naphtochinon erhalten und für dasselbe durch Oxydation zu Phtalsäure die Stellung beider Sauerstoffatome in demselben Benzolring nachgewiesen worden.

1) Ann. Chem. Pharm. 189, p. 153.

Liebermann und Jacobson [1]) zeigten, dass der Verbindung die folgende Formel zukommt:



indem sie auf einen ganz analogen Weg vorgingen, wie ihn Liebermann und Dittler eingeschlagen hatten, um zur Kenntniss der Constitution des α-Naphtochinons zu gelangen. Die folgende Zusammenstellung deutet den Gang ihrer Versuche an:



Um nunmehr angeben zu können, ob in einem Naphtalinderivat die Substituenten die α-α oder die Ortho-α-β-Stellung einnehmen, ist es nur nöthig, seine Zugehörigkeit zu α- oder β-Naphtochinon, resp. zu einer in diese Chinone überführbare Verbindung nachzuweisen. Das durch obige Formel repräsentirte Meta-α-β-Naphtochinon ist zur Zeit noch unbekannt. Es mag schon hier darauf hingewiesen werden, dass für keine Verbindung bisher nachgewiesen worden ist, dass sie ein Meta-α-β-Derivat der Naphtalinreihe ist.

Die nachstehende Abhandlung wurde in der Absicht unternommen, einen Beitrag zur Kenntniss der Constitution einer Anzahl Naphtalinderivate zu geben. Bisher war namentlich die

1) Ann. Chem. Pharm. 211, p. 36.

Constitution des β-Nitro-α-Naphtols, des β-Nitroso-α-Naphtols und der Naphtalindiamine nicht genügend aufgeklärt. Die Abhandlung zerfällt ihrem Inhalte nach in drei Theile: zunächst werden die Nitronaphtole behandelt, es folgen sodann die Nitrosonaphtole, und der dritte Theil beschäftigt sich mit der Constitution der Dinitro- und Diamidonaphtaline sowie mit der Bildung von Condensationsprodukten in der Naphtalinreihe. Um die verschiedenen Constitutionsfragen zu erledigen, mussten einige neue Verbindungen dargestellt werden; auch wurde besonders berücksichtigt, die zum Theil noch etwas mangelhaften Darstellungsmethoden einiger dabei in Betracht kommenden schon bekannten Naphtalinderivate möglichst zu verbessern.

I. Die Nitronaphtole.

Bisher sind drei Nitronaphtole dargestellt worden: zwei, die sich von α-Naphtol ableiten und eines aus dem β-Naphtol. Für das zuerst von Biedermann und Andreoni [1]) durch Nitriren des Acet-α-Naphtalid und nachheriges Verseifen der gebildeten Nitroverbindung erhaltene Nitronaphtol (Schmelzpunkt 164°) haben Liebermann und Dittler (loc. cit.) bewiesen, dass darin die beiden Substituenten in demselben Kerne enthalten sind, indem sie es durch das entsprechende Amidonaphtol hindurch in α-Naphtochinon überführten. Sie haben weiter gezeigt, dass sowohl die Nitrogruppe als auch das Hydroxyl in der α-Stellung steht, da das Nitronaphtol in α-Nitronaphtalin verwandelt und andererseits aus α-Naphtylamin erhalten wurde. Die Substituenten nehmen daher die folgende Stellung ein:

NO_2 (α)

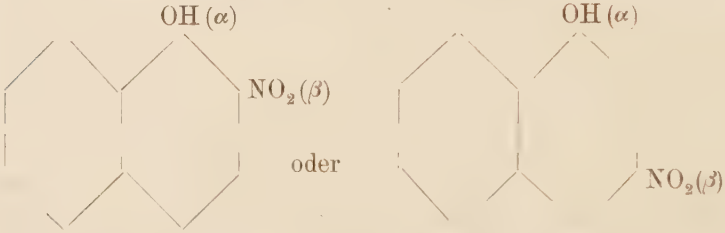
I.

OH (α)

1) Berichte d. dtsch. chem. Ges. VI, p. 342.

Weiter zeigten Liebermann und Dittler, dass beim Nitriren des Acetnaphtalid und nachherigem Verseifen in geringer Menge noch ein zweites Nitronaphtol (Schmelzpunkt 128°) entsteht. Auch für dieses wiesen sie nach, dass darin die beiden Substituenten in demselben Kerne stehen. Da das Nitronaphtol aus α-Naphtylamin erhalten worden ist, so kann es nicht zweifelhaft sein, dass auch hier das Hydroxyl die α-Stellung einnimmt; wegen der Verschiedenheit der beiden Nitronaphtole muss dagegen die Nitrogruppe in der β-Stellung stehen. Dem bei 128° schmelzenden Nitronaphtol kommt demnach eine der beiden folgenden Constitutionen zu:

II.



Da es sowohl Liebermann und Dittler als auch später Liebermann und Jacobson [1]) nicht gelang, das bei 128° schmelzende Nitronaphtol in β-Naphtochinon überzuführen, so wurde der Verbindung mit einiger Wahrscheinlichkeit die Metastellung der Substituenten zugeschrieben.

Stenhouse und Groves [2]) erhalten durch Oxydation von Nitroso-β-Naphtol ein drittes Nitronaphtol, dessen Constitution von Liebermann und Jacobson, welche die Verbindung durch Verseifen des Nitro-β-Acetnaphtalids erhielten, aufgeklärt wurde. Auch in diesem Nitronaphtol sind die beiden Substituenten in demselben Kerne enthalten, da das daraus durch Reduktion entstehende Amidonaphtol bei der Oxydation β-Naphtochinon giebt. Ferner steht die Nitrogruppe in der α-Stellung, da Nitro-β-Naphtol durch salpetrige Säure in α-Nitronaphtalin übergeführt worden ist, und das Hydroxyl in der β-Stellung, da das fragliche Nitronaphtol vom β-Naphtochinon herstammt.

1) Ann. Chem. Pharm. 211, p. 36.
2) Ann. Chem. Pharm. 189, p. 153.

Es fragte sich nur noch, ob sich das Hydroxyl zur Nitrogruppe in der Meta- oder in der Orthostellung befindet, und Liebermann und Jacobson entschieden durch die Darstellung einer Anhydroverbindung aus Nitro-β-Acetnaphtalid für die Orthostellung. Das Nitro-β-Naphtol (Schmelzpunkt 103°) hat daher die Constitution:

III.

Ferner sind von Hübner bei Gelegenheit seiner Untersuchungen über die Anhydrobasen gemeinschaftlich mit Ebell [1]) Benz-α-Naphtalid und durch Nitriren desselben zwei isomere Mononitroderivate dargestellt worden. Aus der einen der Nitroverbindungen gelangten sie durch Verseifen zu dem α-Nitro-α-Naphtol (Schmelzpunkt 164°), während die andere bei der Reduktion eine Anhydrobase gab. Wegen der Bildung einer Anhydrobase aus der einer Nitroverbindung wird man zur Vermuthung geführt, dass sich darin beide Substituenten in demselben Kerne befinden. Das zu dieser Anhydrobase gehörige Nitronaphtol, welches über die event. Richtigkeit dieser Vermuthung Aufschluss geben könnte, haben Hübner und Ebell indessen nicht dargestellt. Da es der üblichen Theorie des Naphtalinkerns zu Folge von solchen Nitronaphtolen, welche vom α-Naphtol herstammen und beide Substituenten in demselben Kerne haben, ausser dem Paranitronaphtol nur noch die beiden im obigen Schema II bezeichneten Isomere geben kann, so war zu erwarten, dass das Hübner-Ebell'sche Orthomononitrobenznaphtalid beim Verseifen entweder das bereits bekannte (Schmelzpunkt 128°) oder das noch fehlende β-Nitro-α-Naphtol liefern würde, und gleichzeitigt musste man auf diesem Wege Aufschluss über die Constitution dieser Verbindung erhalten.

1) Ann. Chem. Pharm. 208. p. 324. — Ebell, Dissert. Göttingen, 1875.

Darstellung eines Nitronaphtols aus Orthomononitrobenz-α-Naphtalid.

Die Reindarstellung von Orthomononitrobenz-α-Naphtalid ist nach der von Hübner und Ebell (loc. cit.) angegebenen Darstellungsweise wegen des dabei in beträchtlicher Menge entstehenden Theers, von dem die Substanz nur sehr schwer zu befreien ist, mit beträchtlichem Verlust an Material verbunden. Es schien mir daher zweckmässig auf eine andere Weise zu operiren; auch stellte es sich als unbedingt nöthig heraus, um auf bequeme Art reine Produkte zu erhalten, das Benz-α-Naphtalid zum Nitriren nur im Zustande der grössten Reinheit anzuwenden. Im Folgenden gebe ich den von mir eingeschlagenen Weg zur Reindarstellung des Benz-α-Naphtalid, sowie zum Nitriren desselben an.

Benz-α-Naphtalid,

$$C_{10} . H_7 . NH . CO . C_6 . H_5.$$

Ein Molekül α-Naphtylamin (100 g.) wird nach Hübner und Ebell fein gepulvert, in zwei Moleküle Benzoylchlorid (200 g.) eingetragen, und diese Masse wird solange auf den Sandbade erhitzt, als noch Salzsäure entweicht. Dann lässt man die geschmolzene Masse erstarren, pulvert sie und wäscht die Substanz zur Entfernung von gebildeter Benzoesäure und etwas unzersetzt gebliebenem Naphtylamin nach einander sorgfältig mit warmer Sodalösung, heisem Wasser, erhitzter, verdünnter Salzsäure und wieder mit heissem Wasser aus. Die Reinigung des Rückstandes gelingt leicht, wenn man die warme Lösung desselben in verdünntem Alkohol durch ein Filter in das mehrfache Volumen heissen Wassers tröpfelt. Beim Erkalten krystallisirt Benz-α-Naphtalid in kleinen farblosen Nadeln aus. Aus Eisessig erhält man es in langen, meist strahlenförmig vereinigten Prismen. Schmelzpunkt 156°.

Die Substanz ist in Eisessig leicht, in verdünntem Alkohol schwerer, in absolutem Alkohol sehr schwer löslich und in Wasser unlöslich. Kurzes Erhitzen mit Salzsäure im zugeschmolzenen Rohre genügt, um Naphtylamin abzuspalten.

Verhalten gegen Salpetersäure.

Je 3 g. rauchende Salpetersäure werden mit ihren achtfachen Volumen Eisessig verdünnt, und hierauf wird unter Abkühlen des Gefässes eine lauwarme Lösung von 10 g. völlig reinem Benz-α-Naphtalid in möglichst wenig Eisessig zugetröpfelt. Schon nach kurzem Stehen scheidet die Lösung die gesammte Menge der gebildeten Paranitroverbindung in langen, stark glänzenden, goldgelben Prismen ab.

a. Paramononitrobenz-α-Naphtalid.

$$C_{10}H_6 \begin{cases} NHCOC_6H_5\ (\alpha) \\ NO_2 \qquad\quad (\alpha) \end{cases}$$

Der Niederschlag wird abfiltrirt, mit wenig heissen, verdünntem Alkohol ausgewaschen und aus Eisessig umkrystallisirt. Schmelzpunkt (in Übereinstimmung mit Hübner und Ebell) 224°. Die Verbindung ist in Alkohol und namentlich in Eisessig schwer löslich. Durch Reduktion derselben erhielten schon Hübner und Ebell das schön krystallisirende, bei 186° schmelzende Amidobenz-α-Naphtalid und durch Verseifen der Nitroverbindung das α-Nitro-α-Naphtol (Schmelzpunkt 164°).

Aus Gründen, die weiter unten angegeben werden, stellte ich den bis dahin unbekannten Benzoyläther des α-Nitro-α-Naphtols dar.

α-Nitro-α-Naphtolbenzoyläther,

$$C_{10}H_6 \begin{cases} O.CO.C_6H_5 \\ NO_2 \end{cases}$$

3 g. feingepulvertes α-Nitro-α-Naphtolkalium werden in 2 g. Benzoylchlorid eingetragen, und hierauf wird auf dem Wasserbade erhitzt, bis alles geschmolzen ist. Man lässt erkalten, wäscht mit Wasser aus und schüttelt die Substanz mit einer verdünnten Sodalösung, bis an diese keine Benzoesäure mehr abgegeben wird.

Die Verbindung wird wiederholt aus Alkohol umkrystallisirt. Man erhält sie hierbei in kleinen, gut ausgebildeten gelben Prismen. Sie sind schwer löslich in Alkohol, Eisessig sowie Petroleumäther und unlöslich in Wasser. Schmelzpunkt 186°.

Analyse.

0,2315 g. Substanz gaben bei der Verbrennung 0,5880 CO_2 und 0,0854 H_2O, entsprechend 0,1604 C und 0,0095 H oder 69,20 % C und 4,10 % H.

	Gefunden	Berechnet
C	69,20	69,60
H	4,10	3,75.

b. Orthomononitrobenz-α-Naphtalid,

$$C_{10}H_6 \begin{cases} NHCO.C_6H_5\ (\alpha) \\ NO_2\qquad\quad (\beta) \end{cases}$$

Die beim Abfiltriren des Paramononitrobenz-α-Naphtalids erhaltene tiefrothe Lösung wird in das etwa dreifache Volumen kalten Wassers gegossen. Die Orthoverbindung scheidet sich sofort als schön gelber, flockiger, sehr voluminöser Niederschlag ab. Nach etwa einstündigem Stehen wird abfiltrirt, hierauf der Niederschlag in verdünntem Alkohol gelöst und die warme Lösung in wenig heisses Wasser filtrirt. Beim Erkalten krystallisirt reines Orthomononitrobenz-α-Naphtalid in sehr stark glänzenden, citronengelben Nadeln aus. Ebenso erhält man es aus Eisessig. Schmelzpunkt 174°. Die Verbindung löst sich sehr leicht in Alkohol, Eisessig, Chloroform und Benzol. Mit Zinn und Salzsäure reducirt giebt sie das bei 210° schmelzende Benzenyldiamidonaphtylen (Anhydrobenzoyldiamidonaphtalin).

$$C_{10}H_6 \begin{cases} NH \\ N \end{cases} C.C_6H_5 \quad \begin{matrix} (\alpha)\ ^1) \\ (\beta) \end{matrix}.$$

β-Nitro-α-Naphtol,

$$C_{10}H_6 \begin{cases} OH\ (\alpha) \\ NO_2\ (\beta) \end{cases}$$

Durch etwa dreiviertelstündiges Kochen einer Lösung von fein gepulvertem Orthomononitrobenz-α-Naphtalid in concentrirter Kalilauge (bis die Ammoniakentwickelung nachlässt) und nachheriges Zersetzen der kalten mit Wasser verdünnten Lösung

1) Ann. Chem. Pharm. 208, 328.

des gebildeten Nitronaphtolkaliums mit Salzsäure erhält man ein Nitronaphtol, welches sich nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus heissem Wasser, wodurch es von der abgespaltenen Benzoesäure und von enstandenem Chlorkalium getrennt wird, in schönen, gelben Nadeln ausscheidet. Beim fractionirten Umkrystallisiren aus heissem Wasser oder Alkohol zeigten die einzelnen Fraktionen gleichmässig den Schmelzpunkt 128°. Es ist in Wasser schwer, leichter in Alkohol löslich. Aus seinen Lösungen wird es durch Säurezusatz gefällt.

Durch Reduktion wird das entsprechende Amidonaphtol erhalten. Schüttelt man dessen salzsaure Lösung mit Ammoniak oder Alkalilauge und Luft, so färbt sich die Lösung grün und es bilden sich darin violette Flocken.

Das Baryum, Kalium und Natriumsalz des Nitronaphtols krystallisiren in prachtvollen rothen Nadeln, die sich beim Trocknen verfilzen.

Das Kaliumsalz wurde auf seinen Kaliumgehalt geprüft.

Analyse.

0,2170 g. Substanz gaben 0,0882 g. K_2SO_4 entsprechend 0,0396 K = 18,3 % K.

	Gefunden	Berechnet
K	18,3	18,5.

Die Eigenschaften des Nitronaphtols, namentlich der Schmelzpunkt sowie die charakteristische Reaktion, welche die ammoniakalische Lösung der Verbindung beim Schütteln an der Luft zeigt, beweisen ihre Identität mit dem von Liebermann und Dittler (loc. cit.) entdeckten und später von Fuchs[1]) auf andere Weise, nämlich durch Oxydation von β-Nitroso-α-Naphtol mit Ferridcyankalium, dargestellten β-Nitro-α-Naphtol.

Eine bemerkenswerthe, bisher nicht beobachtete Eigenschaft der Verbindung ist ihre Flüchtigkeit mit Wasserdämpfen, welche eine äusserst scharfe Trennung von dem nicht flüchtigen Paranitro-α-Naphtol gestattet[2]). Durch diese Eigenschaft tritt

1) Berichte d. dtsch. chem. Ges. VIII, p. 1026.

2) Durch den Versuch stellte ich fest, dass auch das aus Acet-α-Naphtalid sowie das aus β-Nitroso-α-Naphtol erhaltene β-Nitro-α-Naphtol mit Wasserdämpfen flüchtig ist.

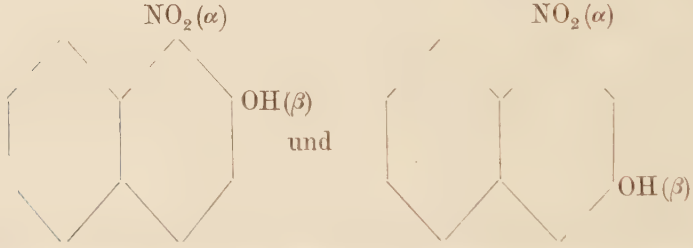
die Analogie zwischen o- und p-Nitrophenol und β-Nitro-α-Naphtol sowie α-Nitro-α-Naphtol besonders hervor.

Die Trennung der beiden Nitronaphtole ist bei Berücksichtigung der Flüchtigkeit des einen mit Wasserdämpfen noch weit einfacher als die Trennung der beiden isomeren Nitrobenznaphtalide. Da es mir später nicht mehr auf das Orthomononitrobenz-α-Naphtalid selbst, sondern auf sein Verseifungsprodukt ankam, so isolirte ich dann gar nicht mehr die Nitrobenznaphtalide, sondern verseifte direkt ihr Gemisch.[1])

Die Constitution des β-Nitro-α-Naphtols und der Hübner-Ebell'schen Anhydroverbindung.

Durch die im Vorausgegangenen angeführten Beobachtungen wird die Constitution des β-Nitro-α-Naphtols aufgeklärt. Von den beiden für die Verbindung in Betracht kommenden Formeln

I. II.



fällt die zweite wegen der bewiesenen Zugehörigkeit des β-Nitro-α-Naphtols zu der schon mehrfach genannten Anhydroverbindung von Hübner und Ebell (loc. cit.) weg, denn es liegt kein

1) Es zeigte sich, dass es bei dieser Art des Operirens vortheilhaft ist, die oben angegebene Methode zum Nitriren des Benz-α-Naphtalid in der folgenden Weise abzuändern: Je 3 g. rauchender Salpetersäure werden mit so viel Eisessig verdünnt, dass die Lösung nur noch schwach gelb gefärbt ist, und hierauf wird eine zwar warme, aber durchaus nicht siedende gesättigte Lösung von 10 g. Benz-α-Naphtalid in möglichst wenig Eisessig zugetröpfelt, ohne dass von aussen abgekühlt wird. Es tritt starke Wärmeentwickelung ein. Mehrere derartig behandelte Portionen werden zusammengegossen. Nach einigen Minuten setzt sich aus der rothen Lösung ein sehr voluminöses, gelbes Krystallaggregat ab, das keine Spur harziger Beimengung enthält und sowohl aus der gebildeten Para als auch der Orthomononitroverbindung besteht.

Grund zur Annahme vor, dass in der Naphtalinreihe im Gegensatz zur Benzolreihe auch Metanitroverbindungen bei der Reduktion Anhydrobasen geben.

Es sei hier darauf aufmerksam gemacht, dass von den entsprechenden Verbindungen in der Benzolreihe nur Ortho und Para, nicht aber auch Metanitranilin durch Kochen mit wässerigen Alkalien in das entsprechende Nitrophenol verwandelt worden ist. Ein Metanitronaphtalid ist überhaupt zur Zeit noch nicht dargestellt; diese Verbindung wäre aber von grossem Werthe, denn einmal könnte man vielleicht von ihr aus zu einem dritten Naphtochinon gelangen, und andererseits könnte man aus diesem Metanitronaphtalid mit Sicherheit erfahren, ob in der Naphtalinreihe nicht auch eine Metanitroverbindung durch Reduktion eine Anhydrobase geben kann.

Aus der Zugehörigkeit der Hübner-Ebell'schen Anhydrobase mit dem bei 128° schmelzenden Nitronaphtol, für welches schon Liebermann und Dittler (s. o.) nachgewiesen haben, dass darin die Substituenten in demselben Kerne enthalten sind, folgt, dass auch in der Hübner-Ebell'schen Anhydroverbindung sich die Substituenten in demselben Kerne befinden. Damit erst ist die Constitution dieser Anhydroverbindung als aufgeklärt zu betrachten.

II. Die Nitrosonaphtole.

A. Die Nitroso-α-Naphtole.

Kurz nachdem Baeyer und Caro[1]) die ersten Nitrosoverbindungen der aromatischen Reihe dargestellt hatten, gelang es Fuchs[2]) aus α-Naphtol zwei isomere Nitrosonaphtole zu erhalten, indem er die alkalische Lösung des α-Naphtols mit Kaliumnitrit und Schwefelsäure behandelte. Er trennte die beiden isomeren Verbindungen durch Behandeln mit Benzol, worin die eine, die gelbe, leichter löslich ist als die andere. Man kann beide Verbindungen recht charakteristisch als gelbes

1) Berichte d. dtsch. chem. Ges. VII, p. 809, 963 u. 1638.
2) Berichte d. dtsch. chem. Ges. VIII, p. 625 u. 1026.

und weisses Nitrosonaphtol unterscheiden, und diese Bezeichnungen sollen auch in Folgendem beibehalten werden. Bei Oxydation mit Ferridcyankalium erhielt Fuchs aus dem gelben Nitrosonaphtol das bei 128° schmelzende, aus dem weissen das bei 164° schmelzende Nitronaphtol. Es folgt schon hieraus und aus den oben für die Nitronaphtole aufgestellten Formeln, dass nunmehr dem gelben Nitrosonaphtol die Orthostellung der Substituenten zuzuschreiben ist, während dieselben im weissen Nitrosonaphtol die Parastellung einnehmen. Dennoch suchte ich für die Auffassung des gelben Nitrosonaphtols als Orthoverbindung nach einer weiteren Bestätigung und fand sie in der Bildung einer Benzenylverbindung. Ich stellte dazu zunächst den Benzoyläther des Nitrosonaphtols dar, den ich dann reducirte; Versuche, auf gleicher Weise zu einer Äthenylverbindung zu gelangen, stiessen schon bei der Bildung des Acetyläthers auf Schwierigkeiten, wie denn überhaupt das Benzoyliren und Acetyliren von substituirten Naphtolen wegen des leichten Verharzens solcher Äther mit grossen Schwierigkeiten verbunden ist.

Gelbes Nitrosonaphtol

(β-Nitroso-α-Naphtol).

$$C_{10}H_6\begin{cases}OH\ (\alpha)\\NO\ (\beta)\end{cases}$$

Die Substanz wurde nach den Angaben von Fuchs dargestellt. Dieser giebt an, dass bei dem Umkrystallisiren in nicht unbeträchtlicher Menge ein schwarzer Rückstand entsteht. Durch grössere Temperaturerniedrigung (etwa 0°) mittelst hineingeworfener Eisstücke bei der Umwandlung des α-Naphtols in seine Nitrosoverbindungen gelang es mir, die Bildung einer derartigen Verunreinigung fast völlig zu vermeiden. Die isomeren Nitrosoverbindungen wurden nach den Angaben von Fuchs getrennt. Mit Wasserdämpfen sind beide nicht flüchtig. Zur Reindarstellung des gelben Nitrosonaphtols ist die Umwandelung des nach dem Behandeln mit Benzol erhaltenen Produktes in das Natronsalz und hierauf Zersetzen desselben mit Säure zu empfehlen. Das Natronsalz wurde schon von

Fuchs erhalten; es krystallisirt durch langsames Erkalten einer Lösung des gelben Nitrosonaphtols in verdünnter Natronlauge in prachtvollen rubinrothen Nadeln.

Das wie angegeben gereinigte Nitrosonaphtol giebt zweimal aus Wasser umkrystallisirt dünne, lange gelbe Nadeln vom Schmelzpunkt 147—148°. Fuchs, der sie nicht so gründlich reinigte, giebt den Schmelzpunkt zu 145—150° an.

β-Nitroso-α-Naphtolbenzoyläther.

$$C_{10}H_6 \begin{matrix} O.CO.C_6H_5\,(\alpha) \\ NO \qquad\qquad (\beta) \end{matrix}$$

Schon Fuchs hat diese Verbindung erhalten und analysirt, ohne indessen über ihre Darstellung so ausführliche Angaben zu machen, wie sie wegen des leichten Verharzens der Substanz wünschenswerth sind. Man operirt wegen der angegebenen Eigenschaft der Verbindung am besten mit kleinen Mengen 3 g. fein gepulvertes β-Nitroso-α-Naphtolnatrium werden in 3 g. kaltes Benzoylchlorid, das zweckmässig in möglichst grosser Oberfläche ausgebreitet ist, eingetragen. Hierauf wird der Inhalt des Gefässes sich selbst überlassen. Es tritt sodann unter starkem Erwärmen heftige Gasentwickelung ein, wobei von aussen mittelst kalten Wassers abzukühlen ist. Der Gefässinhalt erstarrt hierbei zu einer gelben Masse. Diese lässt man mehrere Stunden unter Wasser stehen, filtrirt ab, pulvert den Rückstand und schüttelt ihn so lange mit einer verdünnten Sodalösung, bis an diese keine Benzoesäure mehr abgegeben wird. (Erhitzen ist hierbei zu vermeiden.)

Die Substanz wird aus ihrer Lösung in Eisessig mit Wasser als schönes gelbes Pulver gefällt. Sie ist sehr schwer zum Krystallisiren zu bringen, am besten gelingt es aus einer Mischung von Chloroform und Aceton. Man erhält hierbei kleine gelbe Nadeln. Sie sind in Eisessig leicht, in Alkohol und in Petroleumäther sowie in Wasser sehr schwer löslich. Die Verbindung zersetzt sich bei 162° unter Abspaltung von Benzoesäure.

Benzenyl-β-Amido-α-Naphtol

(Anhydrobenz-β-Amido-α-Naphtol).

$$C_{10}H_6\begin{cases}O\\N\end{cases}C.C_6H_5\ \begin{matrix}(\alpha)\\(\beta)\end{matrix}$$

Die Verbindung entsteht aus dem β-Nitroso-α-Naphtolbenzoyläther durch Reduktion mit Zinn und Salzsäure. Man leitet durch ganz gelindes Erwärmen die Reaktion ein, welche hierauf von selbst weiter geht. Hierbei ist es zweckmässig, die Reaktion durch Abkühlung zu mässigen. Das Zinndoppelsalz scheidet sich beim Erkalten als graue Masse aus. Aus Petroleumäther krystallisirt es in farblosen Nadeln, die an der Luft röthliche Farbe annehmen. Aus der alkoholischen Lösung wird das Zinn mit Schwefelwasserstoff ausgefüllt. Die Substanz ist sehr schwer von den letzten Spuren von Schwefelzinn zu befreien. Nach dem Abfiltriren desselben krystallisirt die Anhydroverbindung in kleinen fast farblosen Kryställchen, die beim Aufbewahren dunkle Farbe annehmen.

Durch mehrfache Versuche überzeugte ich mich von der leichten Zersetzbarkeit des Benzoyläthers, durch Salzsäure und von seiner grösseren Beständigkeit gegen Essigsäure. Dadurch wird die Reduktion mit Zinn und Salzsäure ausserordentlich erschwert. Aus diesem Grunde suchte ich die Reduktion mit Zinkstaub und Essigsäure auszuführen. Der Benzoyläther wird fein gepulvert mit Essigsäure übergossen und hierauf Zinkstaub zugegeben. Die auftretende Selbsterwärmung wird durch Abkühlung von aussen gemässigt. Schon nach kurzer Zeit ist die Reaktion beendet. Die Lösung wird vom Zinkstaub abfiltrirt und scheidet auf vorsichtiges Zusetzen von Wasser eine stickstoffhaltige Verbindung aus.

Die nach beiden Methoden gewonnene Substanz ist leicht in Alkohol und Eisessig, schwerer in Wasser und Petroleumäther löslich und völlig unlöslich in Ammoniak. Schmelzpunkt 122°. Die bei den Verbrennungen gefundenen Zahlen stimmen auf die Formel einer Anhydroverbindung. Ihrer Entstehung entspricht die folgende Gleichung:

$$C_{10}H_6\begin{cases}O.COC_6H_5\\NO\end{cases}+H_4=C_{10}H_6\begin{cases}O\\N\end{cases}C.C_6H_5+2H_2O.$$

Analyse.

I. 0,2441 g. Substanz (über Schwefelsäure im Exsiccator getrocknet) gaben 0,1029 g. H_2O und 0,7410 g. CO_2, entsprechend 0,0114 H = 4,67 % H und 0,2021 C = 82,83 % C.

II. 0,2431 g. Substanz gaben 0,1035 g. H_2O und 0,7462 g. CO_2, entsprechend 0,0115 H = 4,73 % H und 0,2035 C = 83,71 % C.

	Gefunden I	Gefunden II	Berechnet
C	82,83	83,71	83,28.
H	4,67	4,73	4,48.

B. α-Nitroso-β-Naphtol,

$$C_{10}H_6 \begin{cases} OH\,(\beta) \\ NO\,(\alpha) \end{cases}$$

Das dritte bisher bekannte Nitrosonaphtol wurde zuerst von Fuchs[1]) erhalten, indem dieser mit Kaliumnitrit und Schwefelsäure auf β-Naphtol einwirkte. Von Stenhouse und Groves[2]) wurde die Darstellungsmethode in ausgezeichneter Weise abgeändert. Die Verbindung kann leicht durch das Nitro- und Amidonaphtol hindurch in β-Naphtochinon übergeführt werden. Wie aus den Untersuchungen von Liebermann und Jacobson[3]) folgt, nimmt die in der α-Stellung befindliche Nitrosogruppe die Orthostellung zum Hydroxyl ein. Es schien immerhin von Interesse, einen neuen Beweis hierfür durch die Ueberführung auch dieser Substanz in eine Anhydrobase zu gewinnen. Da das β-Naphtochinon mittelst einfacher Reaktionen aus Nitroso-β-Naphtol dargestellt worden ist, so konnte damit gleichzeitig ein neuer Beweis dafür gewonnen werden, dass das β-Naphtochinon eine Orthoverbindung ist.

α-Nitroso-β-Naphtolbenzoyläther,

$$C_{10}H_6 \begin{cases} O.COC_6H_5\,(\beta) \\ NO \qquad\quad (\alpha) \end{cases}$$

Je 3 g. fein gepulvertes α-Nitroso-β-Naphtolnatrium werden in 3 g. kaltes Benzoylchlorid eingetragen. Es ist zweckmässig,

1) Berichte d. dtsch. chem. Ges. VIII, p. 1026.
2) Ann. Chem. Pharm. 189, p. 153.
3) Ann. Chem. Pharm. 211, p. 36.

nach beendigter Reaktion einige Minuten ganz schwach zu erhitzen. Nachdem der Gefässinhalt völlig erstarrt ist, übergiesst man ihn mit Wasser, lässt einige Zeit stehen, filtrirt ab, trocknet und pulvert den Rückstand und schüttelt ihn mit einer verdünnten Sodalösung so lange aus, bis an diese keine Benzoesäure mehr abgegeben wird.

Die Lösung der Substanz in Eisessig scheidet auf Wasserzusatz ein schönes gelbes Pulver ab. Durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Alkohol erhält man kleine gelbe Nadeln. Es gelingt indessen nur sehr schwer die Verbindung zum Krystallisiren zu bringen.

Sie ist in Wasser und Petroleumäther schwer, in Alkohol und Eisessig leicht löslich. Sie zersetzt sich bei 114°.

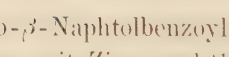
Analyse.

0,2110 g. Substanz gaben 0,0773 g. H_2O und 0,5698 g. CO_2, entsprechend 0,0086 H = 4,08 % H und 0,1554 C = 73,69 % C.

	Gefunden	Berechnet
C	73,69	73,64.
H	4,08	3,93.

Benzenyl-α-Amido-β-Naphtol

(Anhydrobenz-α-Amido-β-Naphtol),



Der Nitroso-β-Naphtolbenzoyläther wird bei längerem ganz gelinden Erhitzen mit Zinn und Salzsäure reducirt. Die Reaktion ist zu Ende, sobald sich die Benzoylverbindung völlig gelöst hat. Hierauf wird vom Zinn abfiltrirt und der Rückstand nochmals mit Salzsäure in gelinder Wärme behandelt. Die Anwendung einer höheren Temperatur ist entschieden zu vermeiden. Die salzsauren Lösungen scheiden beim Erkalten das Zinndoppelsalz der Verbindung in kleinen Nadeln aus. Aus Petroleumäther umkrystallisirt werden sie in farblosen Prismen erhalten. Aus der alkoholischen Lösung wird das Zinn mit Schwefelwasserstoff ausgefällt. Die Lösung scheidet beim Stehen

eine stickstoffhaltige Verbindung aus. Man erhält dieselbe auch durch Reduktion des α-Amido-β-Naphtolbenzoyläthers mit Zinkstaub und Essigsäure in ähnlicher Weise wie es oben bei der isomeren Verbindung beschrieben worden ist.

Die erhaltene Substanz löst sich leicht in Alkohol, schwer in Wasser und ist völlig unlöslich in Ammoniak. Die bei der Verbrennung gefundenen Zahlen stimmen auch hier auf die Formel einer Anhydroverbindung.

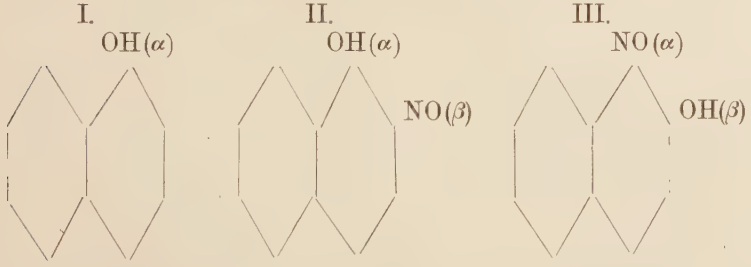
Analyse.

0,2482 g. Substanz (über Schwefelsäure im Exsiccator getrocknet) gaben 0,1116 g. H_2O und 0,7592 g. CO_2, entsprechend 0,0124 H = 4,98 % H und 0,2071 C = 83,44 % C.

	Berechnet	Gefunden
C	83,28	83,44.
H	4,48	4,98.

Versuche zur Darstellung von β-Naphtochinon aus β-Amido-α-Naphtol [1]).

Den drei bisher dargestellten Nitrosonaphtolen kommen nach dem Vorausgegangenen die folgenden Formeln zu:



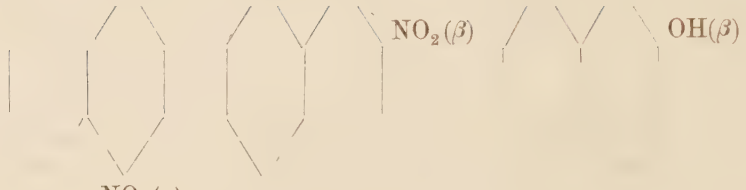
Weisses Nitrosonaphtol. Gelbes Nitrosonaphtol. α-Nitroso-β-Naphtol.

Ferner ist weiter oben gezeigt worden, dass die drei bisher dargestellten Nitronaphtole die folgenden Constitutionen besitzen:

---

1) An dieser Stelle möchte ich Herrn Dr. Jacobson für die Freundlichkeit danken, mit welcher er mir einige von ihm in dieser Richtung ausgeführte Versuche überliess.

I. II. III.



α-Nitro-α-Naphtol. β-Nitro-α-Naphtol. α-Nitro-β-Naphtol.

Da es gelungen ist, sowohl α-Nitro-α-Naphtol in α-Naphtochinon als auch α-Nitro-β-Naphtol in β-Naphtochinon überzuführen, und da sich β-Nitro-α-Naphtol und α-Nitro-β-Naphtol nur derart unterscheiden, dass in dem einen die Nitrogruppe dort steht, wo im anderen das Hydroxyl und umgekehrt, so war anzunehmen, dass sich auch das β-Nitro-α-Naphtol in β-Naphtochinon überführen lassen würde. Dem widersprechen indessen die Angaben von Liebermann und Jacobson [1]), denen es bei der Behandlung des β-Amido-α-Naphtols mit Chromsäurelösung zwar gelang, einen orangerothen Niederschlag zu erhalten, der aber im Gegensatz zum β-Naphtochinon amorph und stark chromhaltig war. Obschon es möglich ist, dass hier nur deshalb das Chinon nicht zu Stande kommt, weil im Gegensatz zu dem isomeren Amidonaphtol das Sulfat sowie das Chromat des hier benutzten Amidonaphtols sehr schwer löslich ist und sich daher letzteres ausscheidet, ohne die Oxydationswirkung durch die Chromsäure zu erleiden, so schien es immerhin von Interesse, diese Versuche nochmals zu wiederholen.

Das dazu nöthige β-Amido-α-Naphtol kann man leicht aus dem gelben Nitrosonaphtol auf die folgende Weise gewinnen: Die wässerige Lösung des Nitrosonaphtolnatrium giebt mit der berechneten Menge Baryumchloridlösung versetzt, einen bräunlich gelben Niederschlag. Dieses Baryumsalz wird in Ammoniak aufgeschlemmt und mit Schwefelwasserstoff reducirt, ganz nach der von Stenhouse und Groves [2]) für α-Nitroso-β-Naphtol an-

1) Ann. Chem. Pharm. 211, p. 36.
2) Ann. Chem. Pharm. 189, p. 145.

gegebenen Vorschrift. Es wurden hierbei schöne weisse Krystallflitter des β-Amido-α-Naphtol erhalten, welche filtrirt, mit Schwefelwasserstoff gewaschen und auf Porzellan gebracht wurden, wobei sie sich dunkel färbten. (Aus 4 g. Natronsalz wurde 1,6 g. Amidonaphtol erhalten.)

β-Amido-α-Naphtol löst sich leicht in verdünnter Salzsäure und Essigsäure, nicht aber in Schwefelsäure. Aus der salzsauren Lösung fällt Schwefelsäure voluminöse Flocken. Eisenchlorid sowie Ferricyankalium lassen sie unverändert. Nach der von Stenhouse und Groves[1]) für die Oxydation von α-Amido-β-Naphtol gegebenen Vorschrift behandelt, geht β-Amido-α-Naphtol in einen rothbraunen, amorphen Niederschlag über, es ist dabei gleichgültig ob die Schwefelsäure zur salzsauren Lösung oder zur Chromatlösung gegeben wurde. Einen gleichen Niederschlag erhält man bei der Oxydation der essigsauren Lösung mit Chromsäure. Dieses Oxydationsproduckt lässt sich aus Benzol nicht krystallisirt erhalten.

Es ist stark chromhaltig und etwas stickstoffhaltig. Es färbt sich beim Erwärmen in verdünnter Schwefelsäure dunkler, aber nicht schwarz. Auf Zusatz von schwefeliger Säure tritt innerhalb 24 Stunden keine Veränderung ein. Mit Natronlauge an der Luft geschüttelt giebt es eine braune Lösung, aus welcher Säure röthliche Flocken abscheidet, die ganz das Aussehen des β-Naphtochinon haben.

Hierauf wurde aus β-Amido-α-Naphtol mit Ammoniak beim Schütteln an der Luft das Oximidonaphtol dargestellt. Es war immerhin möglich, dass dieses nach der Gleichung

$$C_{10}H_6\begin{matrix}NH\\O\end{matrix}> + H_2O = C_{10}H_6\begin{matrix}O\\O\end{matrix}> + NH_3$$

in β-Naphtochinon übergeführt werden können. Zu dem Zwecke wurde mit Salzsäure im Wasserbade im zugeschmolzenen Rohr erhitzt. Dabei entstand eine schwarze Substanz, die sich noch als stark stickstoffhaltig erwies; dieselbe ging nach dem Uebergiessen mit schwefeliger Säure auch nach langem Stehen nur zum geringen Theil in farblose Nadeln über.

---

1) Ann. Chem. Pharm. 194, p. 204.

III. Die Constitution der Dinitro- und Diamidoverbindungen der Naphtalinreihe.

A. Dinitro-α-Naphtol

(Martius-Gelb),

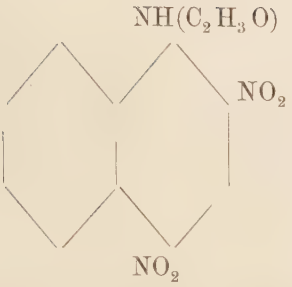
$C_{10}H_6(NO_2)_2OH$.

Eine Anzahl Nitroverbindungen in der Naphtalinreihe, denen man bisher geneigt war, die Metastellung der Substituenten zuzuschreiben, müssen mit Rücksicht auf die in den vorausgehenden Abschnitten mitgetheilten Thatsachen als Orthoverbindungen betrachtet werden. Hierzu gehört das Dinitro-α-Naphtol (Schmelzpunkt 138°), welches von Liebermann[1]) durch Nitriren des α-Nitro- und β-Nitro-α-Naphtols und von Fuchs[2]) durch Nitriren des weissen und gelben Nitrosonaphtols erhalten wurde. Seine Constitution ist demnach die folgende:

Die Orthostellung der Hydroxyl- und Amidogruppe muss dementsprechend auch in einigen von Martius und Griess[3]) entdeckten und von Graebe und Ludwig[4]) genauer untersuchten Verbindungen angenommen werden.

Dasselbe gilt auch von dem von Rother durch Eintragen von Acet-α-Naphtalid in rauchende Salpetersäure erhaltenen Dinitro-α-Acetnaphtalid, da es durch Kochen mit Kalilauge von Liebermann und Hammerschlag[5]) in Dinitro-α-Naphtol übergeführt worden ist:

1) Ann. Chem. Pharm. 183, p. 249.
2) Berichte d. dtsch. chem. Ges. VIII, p. 625.
3) Zeitschrift f. Chem. 1865, p. 80.
4) Ann. Chem. Pharm. 154, p. 303.
5) Ann. Chem. Pharm. 183, p. 273.



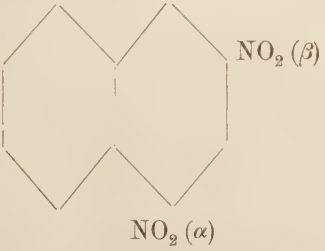
Die Einwirkung von Kali auf Dinitro-α-Acetnaphtalid geht hierbei nach den beiden folgenden Gleichungen vor sich:

$$1.\quad C_{10}H_5\begin{cases} NH(C_2H_3O\ (\alpha) \\ NO_2\ (\alpha) \\ NO_2\ (\beta) \end{cases} + 2KOH = KC_2H_3O_2 + NH_3 + C_{10}H_5\begin{cases} OK\ (\alpha) \\ NO_2\ (\alpha) \\ NO_2\ (\beta) \end{cases}$$

$$2.\quad C_{10}H_5\begin{cases} NH(C_2H_3O)\ (\alpha) \\ NO_2\ (\alpha) \\ NO_2\ (\beta) \end{cases} + KOH = KC_2H_3C_2 + C_{10}H_5\begin{cases} NH_2\ (\alpha) \\ NO_2\ (\alpha) \\ NO_2\ (\beta) \end{cases}$$

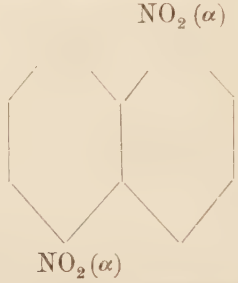
B. Die Dinitro- und Diamidonaphtaline.

Aus dem zuletzt genannten Dinitronaphtylamin haben Liebermann und Hammerschlag durch salpetrige Säure ein Dinitronaphtalin dargestellt (Schmelzpunkt 144°), dem nunmehr die folgende Constitution zugesprochen werden muss:

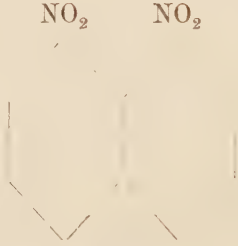


Ferner sind durch energisches Nitriren des Naphtalins

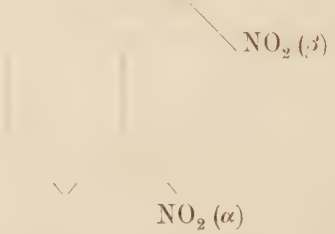
zwei isomere Dinitronaphtaline[1]) erhalten worden, die als α- und β-Dinitronaphtalin bezeichnet werden. Beilstein und Kurbatow[2]) zeigten, dass das α-Dinitronaphtalin (Schmelzpunkt 214°) die Substituenten nicht in demselben Kerne enthält und sprachen der Substanz die folgende Constitution zu:



Für das β-Dinitronaphtalin (Schmelzpunkt 176°) wiesen sie nach, dass darin die beiden Nitrogruppen in demselben Kerne enthalten sind. Während vorher Reverdin und Nölting[3]) der Verbindung die Formel



zuschrieben, gaben sie ihr die Formel:

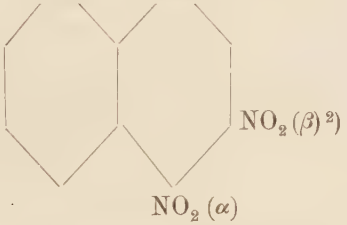


1) Darmstädter, Wichelhaus, Ann. Chem. Pharm. 152, p. 301. — Aguiar, Berichte d. dtsch. chem. Ges. III, p. 29 u. V, p. 371. — Beilstein und Kuhlberg, Ann. Chem. Pharm. 169, p. 85.

2) Ann. Chem. Pharm. 202, p. 228.

3) Reverdin und Nölting: Ueber die Constitution des Naphtalins und seiner Abkömmlinge (Genf, 1880).

Diese Formel ist aber oben für das von Liebermann und Hammerschlag dargestellte Dinitronaphtalin hergeleitet worden. Da das β-Dinitronaphtalin die beiden Nitrogruppen in demselben Kern enthält, und da es von dem von Liebermann und Hammerschlag dargestellten verschieden ist (Schmelzpunktsdifferenz: 32°), und da weiter das aus β-Dinitronaphtalin bei der Reduktion entstehende Naphtylendiamin verschieden [1]) ist von dem weiter unten angeführten α-α-Naphtylendiamin (Schmelzpunktsdifferenz: 54°), so bleibt für β-Dinitronaphtalin nur die folgende Formel übrig:



Die Verbindung ist daher als Orthodinitronaphtalin aufzufassen [3]).

1) Die Verschiedenheit folgt auch daraus, dass das eine Diamin (α-α) bei der Oxydation mit Chromsäure oder Eisenchlorid mit Leichtigkeit in α-Naphtochinon übergeführt wird, während das andere damit behandelt kein fassbares Produkt liefert.

2) Aus der Entstehung des β-Dinitronaphtalin durch Nitriren von α-Mononitronaphtalin (Beilstein und Kurbatow) geht hervor, dass darin eine Nitrogruppe in der α-Stelle steht.

3) Es möge darauf hingewiesen werden, dass Griess (Berichte d. dtsch. chem. Ges. XV, p. 2194) eine andere Formel für die Verbindung aufgestellt hat, ohne dieselbe indessen zu begründen. — Arbeitet man bei der Darstellung des α- und β-Dinitronaphtalin genau nach den von Beilstein und Kurbatow angegebenen Vorschriften, so bleibt ein keineswegs unerheblicher Theil des Mononitronaphtalins unverändert, so dass die Ausbeute an den beiden Dinitronaphtalinen zu wünschen lässt. Diesen Uebelstand vermied ich durch das folgende Verfahren, welches sich einem früher von Beilstein und Kuhlberg gegebenen anschliesst: 100 g. Mononitronaphtalin werden unter guter Abkühlung in 250 g. rauchende Salpetersäure eingetragen, wobei eine sehr heftige Reaktion eintritt und der Gefässinhalt fast völlig erstarrt. Nach mehrstündigem Stehen wird mit Wasser versetzt, abfiltrirt, der Niederschlag sorgfältig mit Wasser ausge-

Die dem α- und β-Dinitronaphtalin entsprechenden Diamine wurden zuerst von Zinin [1]) durch Reduktion der Verbindungen mit Zinn und Salzsäure erhalten. Das so aus dem β-Dinitronaphtalin entstandene Orthonaphtylendiamin, welches er, wie es scheint, noch nicht völlig rein in den Händen hatte, wurde von ihm Seminaphtalidin genannt. D'Aguiar [2]) führte die Amidirung später mit Jodphosphor und Wasser aus und stellte Derivate des Orthonaphtylendiamin dar.

Ausserdem sind noch zwei Diamidonaphtaline bekannt: das eine wurde von Perkin [3]) durch Reduktion des Azo-α-Amidonaphtalin, von Liebermann und Dittler [4]) aus α-Nitronaphtylamin und von Griess [5]) aus Azo-α-Amidonaphtalin-p-Benzolsulfosäure erhalten. Bei der Oxydation liefert es α-Naphtochinon; es hat deshalb die Constitution:

Das vierte Diamidonaphtalin wurde von Griess (loc. cit.) durch Reduktion von Azo-β-Amidonaphtalin-p-Benzolsulfosäure erhalten. Ueber seine Constitution kann zur Zeit nichts Bestimmtes angegeben werden.

Nach dem im Obigen gezeigt worden ist, dass in einer

waschen, getrocknet und fein gepulvert. Bei Anwendung dieser Methode hat man den weiteren Vortheil, sogleich ein völlig festes Produkt zu erhalten, während nach der von Beilstein und Kurbatow angegebenen Methode gelbe Massen entstehen, denen in geringer Menge ein Öl anhaftet, das nur sehr schwer zu entfernen ist, so dass das Trocknen und Pulvern mit Schwierigkeiten verbunden ist.

1) Ann. Chem. Pharm. 85, p. 328.
2) Berichte d. dtsch. chem. Ges. VII, p. 309.
3) Ann. Chem. Pharm. 137, p. 359.
4) Ann. Chem. Pharm. 183, p. 239.
5) Berichte d. dtsch. chem. Ges. XV, p. 2192.

Anzahl von Verbindungen der Naphtalinreihe die Substituenten die Orthostellung einnehmen, erübrigt es noch auf die in den Arbeiten einiger früheren Forscher befindlichen Bestätigungen der von mir entwickelten Formeln näher einzugehen. Dies geschieht im zweiten Theile des folgenden Kapitels.

Ueber die Bildung von Condensationsprodukten in der Naphtalinreihe.

A. W. Hofmann[1]) wies zuerst darauf hin, dass man durch Wasserentziehung aus Amidoverbindungen und Säureamiden eine eigenthümliche Art von Substanzen erhalten kann, die sogenannten Anhydrobasen. Durch mehrstündiges Erhitzen von Anilin, Essigsäure und Dreifach-Chlorphosphor entstand Aethenyldiphenyldiamin. Der Vorgang kann durch die folgende Gleichung ausgedrückt werden:

$$C_6H_5.NH_2 + C_6H_5.NH.COCH_3 = \begin{matrix} C_6H_5N \\ C_6H_5NH \end{matrix} \diagdown C.CH_3 + H_2O.$$

Aethenyldiphenyldiamin.

Aus Dreifach-Chlorphosphor, Chloracetyl und Naphtylamin wurde bei gleicher Behandlung eine zähe, harzige Masse erhalten, welche Aethenyldinaphtyldiamin enthielt,

$$\begin{matrix} C_{10}H_7N \\ C_{10}H_7NH \end{matrix} \diagdown C.CH_3.$$

Später stellte Hobrecker[2]) eine zweite Art von Anhydroverbindungen dar. Durch Erwärmen von Acetylorthodiamidotoluol erhielt er unter Wasseraustritt das Aethenyldiamidotoluol. Dieser Reaktion entspricht die Gleichung:

$$C_6H_3.CH_3 \begin{matrix} NH_2 \\ NH.CO.CH_3 \end{matrix} = C_6H_3.CH_3 \begin{matrix} NH \\ N \end{matrix} \diagup C.CH_3 + H_2O.$$

Aethenyldiamidotoluol.

Seitdem haben die ausführlichen Untersuchungen Hübner's[3])

1) Berliner acad. Ber. 1865, p. 649. — Jahresberichte f. Chem. 1865, p. 414. — Zeitschr. Chem. 1866, p. 161. — Journ. f. pr. Chem. XCIII, p. 267. — Chem. Centr. 1866, p. 305.

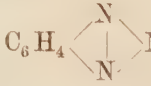
2) Berichte d. dtsch. chem. Ges. V, p. 920.

3) Ann. Chem. Pharm. 208, p. 283.

und seiner Mitarbeiter[1]) gelehrt, wie sicher man in der Benzolreihe aus der Bildung von Anhydrobasen auf die Orthostellung der Substituenten der betreffenden Verbindungen schliessen kann. Diese Untersuchungen zeigten, dass weder die Säureamide der Meta- noch diejenigen der Parareihe Anhydroverbindungen geben, dass aber sämmtliche untersuchten Säureamide der Orthoreihe in Anhydroverbindungen übergeführt werden können.

Zur Bildung von Anhydroverbindungen hat man die verschiedenen Wege eingeschlagen. Man hat Säureamide nitrirt, hierauf die Orthonitroverbindungen isolirt und reducirt; man hat Orthonitroverbindungen mit Säuren oder Säurechloriden behandelt und die entstandenen Nitroäther reducirt, und endlich hat man Säuren auf Orthodiamine[2]) einwirken lassen: sie reagirten unter Bildung von Anhydroverbindungen.

Ferner fand Ladenburg gemeinschaftlich mit Engelbrecht[3]) und Rügheimer[4]), dass das Salzsaure Orthophenylendiamin auch mit Aldehyden charakteristische Condensationsprodukte liefert, die sogenannte Aldehydine, wobei sich Salzsäure entwickelt. Meta- und Paraphenylendiamin zeigten diese Eigenschaft nicht. Ladenburg[5]) beobachtete ferner, dass sich Orthophenylendiamin auch in seinem Verhalten gegen salpetrige Säure wesentlich von den beiden Isomeren unterscheidet. Während nämlich das Metaphenylendiamin durch salpetrige Säure in Triamidoazobenzol (Phenylenbraun) übergeführt wird, liefert die Orthoverbindung bei der gleichen Behandlung Amidoazophenylen, $C_6H_5N_3$, oder nach der vor Kurzem von Griess[6]) in Anwendung gebrachten Benennung Azimidobenzol:



1) Retschy, Berichte d. dtsch. chem. Ges. VI, p. 798. — Dissert., Göttingen, 1878. - Rudolph, Berichte d. dtsch. chem. Ges. VIII, p. 471. — Dissert., Göttingen, 1874.

2) Ladenburg, Berichte d. dtsch. chem. Ges. VIII, p. 677.

3) Berichte d. dtsch. chem. Ges. XI, p. 1653.

4) Berichte d. dtsch. chem. Ges. XI. p. 1660.

5) Berichte d. dtsch. chem. Ges. IX, p. 219.

6) Berichte d. dtsch. chem. Ges. XV, p. 1878.

Das Paraphenylendiamin liefert dagegen keine entsprechende Verbindung.

In der Naphtalinreihe sind bisher nur wenig Condensationsprodukte dargestellt worden. Ausser dem oben angeführten, von Hofmann dargestellten Aethenyldinaphtyldiamin sind in dieser Reihe nur vier Anhydroverbindungen bekannt. Das von Hübner und Ebell erhaltene Benzenylnaphtylendiamin, das von Liebermann und Jacobson dargestellte Aethenylnaphtylendiamin und die beiden in dieser Abhandlung beschriebenen Benzenylamidonaphtole. Ferner sei hier auf ein anderes Condensationsprodukt der Naphtalinreihe hingewiesen, auf das von Aguiar [1]) entdekte Azimidonaphtalin,

$$C_{10}H_6 \left\langle \begin{matrix} N \\ | \\ N \end{matrix} \right\rangle NH,$$

welches dieser aus dem durch Reduktion des β-Dinitronaphtalin entstandenen Naphtylendiamin mit salpetriger Säure erhielt. Aus dem Reduktionsprodukt des α-Dinitronaphtalin wurde dagegen auf gleiche Weise ein Körper von der Formel $C_{20}H_{15}N_3O_3$ [2]) dargestellt.

Allen unseren bisherigen Erfahrungen zufolge dürfen wir solche Gesetzmässigkeiten, wie sie z. B. bei der Bildung von Anhydrobasen auftreten, von einer Reihe auf die andere übertragen. So lange als nicht ein einziger Fall aufgefunden ist, dass etwa auch eine Metaverbindung der Naphtalinreihe eine Anhydrobase giebt, können wir auch hier alle Substanzen, welche in Anhydrobasen überführbar sind, als Orthoverbindungen betrachten [3]).

Ausserdem haben Hübner und Ebell [4]) durch Reduktion des Paramononitrobenz-α-Naphtalid mit Zinn und Salzsäure ein Benzoyldiamidonaphtalin,

$$C_{10}H_6 \left\langle \begin{matrix} NH.CO.C_6H_5 \\ NH_2 \end{matrix} \right. ,$$

1) Berichte d. dtsch. chem. Ges. XIV, p. 1791.

2) Hollmann, Zeitschr. f. Chem. 1865, p. 558.

3) Vgl. den obigen Abschnitt: Die Constitution des β-Nitro-α-Naphtols und der Hübner-Ebell'schen Anhydroverbindung.

4) Ann. Chem. Pharm. 208, p. 328.

erhalten, also keine Anhydroverbindung! Andere Versuche in dieser Richtung liegen nicht vor. Ich unternahm es zu zeigen, dass sowohl aus dem weissen Nitrosonaphtol (α-α) als auch aus dem α-Nitro-α-Naphtol durch Verwandeln in den Benzoyl- oder Acetyläther und nachherige Reduktion keine Anhydroverbindungen entstehen. Die nach dieser Richtung hin begonnenen Untersuchungen scheiterten jedoch an dem leichten Verharzen jener Äther. Es gelang weder den Acetyl- noch den Benzoyläther des weissen Nitrosonaphtols in genügender Menge in einem für die Analyse geeigneten Zustande zu erhalten, während ich aus dem Paranitronaphtol zwar einen recht schön krystallisirenden Benzoyläther darstellte (s. o.), dessen Reduktion aber wegen des Verharzens des entstehenden Produktes bisher nicht gelang.

Wenn man der Bildung von Anhydrobasen die Eigenschaft zugesteht, auch in der Naphtalinreihe ein sicheres Kriterium für Orthoverbindungen abzugeben, so ist es immerhin von hohem Werthe noch andere Merkmale für die Orthostellung der Substituenten einer Verbindung zu besitzen. Und das ist bei dem oben als Orthonaphtylendiamin bezeichneten Körper in der That der Fall: die Aguiar'sche Azimidoverbindung (loc. cit.), sowie die Beobachtung[1], dass das salzsaure Salz der fraglichen Diamidoverbindung beim Erhitzen mit Aldehyden Salzsäure entwickelt, bestätigen trefflich die oben aufgestellte Formel derselben.

Zur bequemeren Uebersicht seien die folgenden Zusammenstellungen beigefügt.

I. Kurze Aufzählung der Resultate.

1. Beim Verseifen von β-Mononitrobenz-α-Naphtalid entsteht Ortho-β-Nitro-α-Naphtol.

2. Ortho-β-Nitro-α-Naphtol ist identisch mit dem bekannten bei 128° schmelzenden Nitronaphtol.

1) Vgl. Cosiner, Ueber Derivate des β-Naphtylamins. — Inaug. Dissert., Berlin, 1881.

3. Im Benzenylnaphtylendiamin sind die Substituenten in demselben Kerne.

4. β-Nitroso-α-Naphtol ist eine Orthoverbindung. Mit Benzoylchlorid wird es in den Benzoyläther verwandelt, welcher bei der Reduktion eine Anhydrobase liefert.

5. α-Nitroso-β-Naphtol ist gleichfalls eine Orthoverbindung. Mit Benzoylchlorid entsteht daraus der Benzoyläther, welcher bei der Reduktion in eine der vorher genannten isomere Anhydroverbindung übergeht.

6. α-Dinitronaphtol und Dinitro-α-Acetnaphtalid haben eine Nitrogruppe in der Orthostellung zum Hydroxyl, resp. zur Amidogruppe.

7. Das Dinitronaphtalin von Liebermann und Hammerschlag gehört der Metareihe an.

8. β-Dinitronaphtalin ist eine Orthoverbindung.

II. Uebersicht der wichtigsten bisher dargestellten Orthonitro- und Orthoamidoverbindungen der Naphtalinreihe.

A. Vom α-Naphtylamin, resp. α-Naphtol abgeleitete Derivate.

Orthomononitrobenznaphtalid.
β-Nitro-α-Naphtylamin.
Benzenyl-Diamidonaphtalin.
β-Nitro-α-Naphtol.
β-Amido-α-Naphtol.
β-Nitroso-α-Naphtol.
β-Nitroso-α-Naphtolbenzoyläther.
Benzenyl-β-Amido-α-Naphtol.
α-Dinitronaphtol.
Dinitro-α-Acetnaphtalid.

B. Vom β-Naphtylamin, resp. β-Naphtol abgeleitete Derivate.

Orthomononitroacetnaphtalid.
α-Nitro-β-Naphtylamin.
Aethenyldiamidonaphtalin.
α-Nitro-β-Naphtol.
α-Amido-β-Naphtol.
α-Nitroso-β-Naphtol.

α-Nitroso-β-Naphtolbenzoyläther.
Benzenyl-α-Amido-β-Naphtol.
β-Naphtochinon.

C. Vom Naphtalin direkt abgeleitete Orthoverbindungen.
β-Dinitronaphtalin.
β-Diamidonaphtalin.
Azimidonaphtalin.

Vorstehende Untersuchung wurde im Laboratorium des Herrn Professor C. Liebermann in Berlin ausgeführt. Es sei mir an dieser Stelle gestattet, Herrn Professor Liebermann sowie dem Assistenten Herrn Dr. P. Jacobson, auf deren Veranlassung diese Arbeit angefertigt wurde, für vielfach mir ertheilte Anregung meinen innigen Dank auszusprechen.